



TITLE:

# ステアリン酸アルミニウムの物理化学的研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

西野, 操

---

CITATION:

西野, 操. ステアリン酸アルミニウムの物理化学的研究. 京都大学, 1964, 薬学博士

ISSUE DATE:

1964-12-22

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211423>

RIGHT:

氏 名	西 野 操 にし の みさお
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 38 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 12 月 22 日
授位学与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	ステアリン酸アルミニウムの物理化学的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 垣 正 幸 教 授 宇 野 豊 三 教 授 岡 田 寿 太 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

ステアリン酸アルミニウムは金属セッケンの一種であって、潤滑グリース等に工業的に用いられるのみならず、医薬の面においても抗生物質などの油性懸濁注射剤や点眼剤の懸濁基剤等に用いられている。これらの場合に得られる製剤の性質は、医薬品の粒子の状態に左右されると共に、用いる助剤の性質によって著しく影響されることは明らかである。特にアルミニウムセッケンの場合には理論上 monosoap, disoap および trisoap の三種が考えられるが、実際に得られるセッケン試料では、有機酸とアルミニウムの比はこのような整数値ではなく、かつ製造条件によって異なる。従ってアルミニウムセッケン溶液の性質はセッケンの組成によって異なる。例えばアルミニウムセッケンの非水溶液は低濃度でも非常に大きな粘性を示すがこの増稠作用は主として disoap が溶液中で配位結合による高分子鎖状会合体を形成するためと考えられている。

本論文においては、まずステアリン酸アルミニウムの化学的組成とそのベンゼン溶液の粘性挙動の関係についての詳細な研究を行ない、さらにその溶液物性についての研究を行なった後製剤助剤としての使用に関連する 2, 3 の問題についての基礎的研究を行なった。またこれらの研究によって得られた新知見にもとずき disoap が特に助剤として優れていることを結論した。

まず、ベンゼン溶液の粘度については、その濃度、速度勾配、老化時間などに対する依存性を検討した結果、溶液のみかけの粘度の時間的变化は、主として disoap の形成する高分子鎖の長さの変化によること、固有粘度  $[\eta]$  を求めるためには  $(L_n \eta_r)/c$  を無限希釈に外挿する方法が適当であることなどを見出し  $(L_n \eta_r)/c$  を  $1/c \rightarrow 0$  および濃度  $C \rightarrow 0$  に外挿する二重外挿法を用いることにより Newton 流動に対応する固有粘度  $[\eta_N]$  を求める方法を確立した。そこで水中複分解法によってステアリン酸アルミニウムを製造する際に、加えるアルカリの過剰量を変えることによって St/Al 比の異なる試料を得、St/Al = 2 を中心として非常にせまい範囲内でのみ  $[\eta_N]$  は大きな値をとることを見出した。また  $(\ln \eta_N)/c = [\eta_N] - k[\eta_N]^2 C$  から求めた  $k$  の値は St/Al = 1.9 ~ 2.4 の範囲では、それ以外の場合とは異なる値をとることを

見出した。従ってアルミニウムセッケンの溶解状態は St/Al 比が2附近の場合と、2以下の場合と2以上の場合ではそれぞれ異なり、配位結合による長鎖状会合体の形成が著しいのは、St/Al=2 附近に限られていることを明らかにした。

次にステアリン酸アルミニウムの構造と溶液物性の関係について研究した。まず St/Al 比の異なる試料の固体の赤外吸収スペクトルおよび食塩を内部標準とする粉末X線回折の結果にもとずき、St/Al 比が1と2の間のは monosoap と disoap の混合物であり、St/Al 比が2以上のものは disoap とステアリン酸の混合物であるとして各成分の重量分率を求めることができた。また、このような試料固体についての知見と試料溶液の粘度を照合して、試料の加熱乾燥条件がその溶液の性質に大きな影響を与えることを明かにした。すなわち disoap を  $110^{\circ}$  に加熱すると鎖状分子の末端位分子がとれて他の disoap chain が配位するため溶液粘度の増大を来し、 $150^{\circ}$  に加熱すると chain の中から水あるいはステアリン酸がとれて chain の切断がおこり粘度の低下を来すこと、また monosoap を  $110^{\circ}$  以上に加熱するとセッケン1分子から水1分子がとれることを推定した。また disoap, monosoap および 1.5 soap (St/Al=1.5) のベンゼン溶液の誘電率および誘電損失の周波数依存性を測定し、誘電損失は低周波では主として直流電導によるものであるが、高周波では緩和現象にもとずく損失が現われること、誘電率、誘電損失共に  $\text{disoap} < 1.5 \text{ soap} < \text{monosoap}$  の順に大きくなること、複素誘電率はほぼ Cole-Cole の円弧則に従うことなどを見出した。また円弧則から緩和時間の分布函数を求めた結果、誘電的緩和にあずかる構造単位は非常に大きく、disoap が高分子鎖状会合体であるのに対し monosoap は塊状の会合体を形成すると考えられることを結論した。

次にステアリン酸アルミニウムの助剤としての使用に関する2, 3の問題について検討した。抗生物質懸濁注射基剤に用いられるゴマ油および落花生油中におけるステアリン酸アルミニウムの相対粘度は、ベンゼン溶液よりは小さいが、セッケン組成についてみれば、やはり disoap が最も著しい増稠作用を示すことを明らかにした。このように増稠剤としては disoap が最も適当であるが、これに極性物質が共存すると disoap の配位結合が切断され溶液粘度の低下する場合のあることが確かめられた。従って植物油中の粘度がベンゼン溶液よりも低い原因の一つとして、植物油中の極性物質による disoap の配位結合の切断が考えられた。また市販ステアリン酸アルミニウムの組成は disoap には一致せず monosoap あるいは遊離ステアリン酸の混在するものが使用されるが、これらの共存化合物は disoap の配位結合を切断し、溶液粘度を低下せしめる作用のあること、そのために合成試料では St/Al 比が2にはほぼ等しいものが  $[\eta]$  が特に大きいことなどを明らかにした。ただし、ステアリン酸は添加濃度および溶液調製時の加熱条件によって粘度を高める場合と低下せしめる場合とがあることを見出した。なお、ステアリン酸アルミニウムの助剤としての作用は増稠作用のみではなく、分散作用もまた重要であると考えられるので、カーボンブラックを用いてベンゼンにおける作用を検したところ、添加量が少い時は凝集作用があるが、添加量が多くなると分散作用を示し、この分散作用は monosoap より disoap の方が大であることを見出した。このようにして増稠剤としても分散剤としても disoap が最も優れていることが結論された。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は種々の組成のステアリン酸アルミニウムの物理化学的性質を研究したものである。ステアリン酸アルミニウムの無極性液体中における溶解状態については、disoap が線状の会合体を形成することは前から知られていたが、本論文においては、アルミニウムとステアリン酸の結合比の極めて狭い範囲において会合体が著しく成長すること、この会合体は熱処理、または添加物の作用などで容易に折断されることが、従って固体試料中の会合体連鎖は溶解の際に一部折断されることなど、および monosoap も溶液中では塊状の会合体を形成していると考えられることなどを見出した。また増稠剤としても分散剤としても disoap が最も有効であることを結論した。このようにステアリン酸アルミニウムの製剤助剤としての作用に関連する基礎的諸性質を明らかにしたことは薬品物理化学に寄与するところが大きい。したがって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。